

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32	Z	8115-4F		
C 0 8 F 210/02	M J R	9053-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 31 頁)

(21)出願番号	特願平5-14247	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成5年(1993)1月29日	(72)発明者	山本 陽造 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 柳原 成

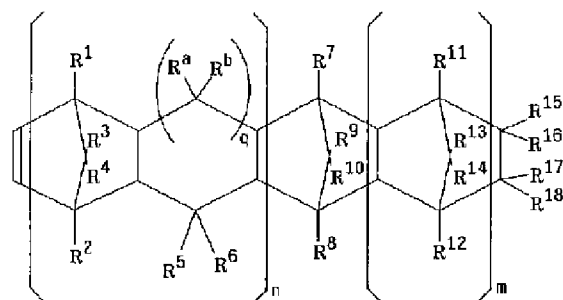
(54)【発明の名称】 ポリオレフィン系多層シートまたはフィルム、および用途

(57) 【要約】

【目的】 層間接着性、成形性、防湿性、透明性、ヒートシール性、デッドホールド性に優れた包装用材料として極めて良好な多層フィルムを得る。

【構成】 A) 結晶性ポリオレフィン70～99重量%および水添脂環族系石油樹脂1～30重量%からなる結晶性ポリオレフィン樹脂組成物からなるフィルムと、  
B) 135℃デカリン中で測定した極限粘度が0.01～1.0dl/g、軟化温度が50℃以上である、下式で表される環状オレフィンとエチレンとが共重合体したエチレン・環状オレフィンランダム共重合体からなるフィルムとが積層されたポリオレフィン系多層フィルム。

【化1】



-----[1]  
(n、qは0または1、mは0または正の整数、 $R^1 \sim R^{18}$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ はH、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。 $R^{15} \sim R^{18}$ は互いに結合して環を形成してもよく、環は二重結合を有していてもよい。また $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成してもよい。)

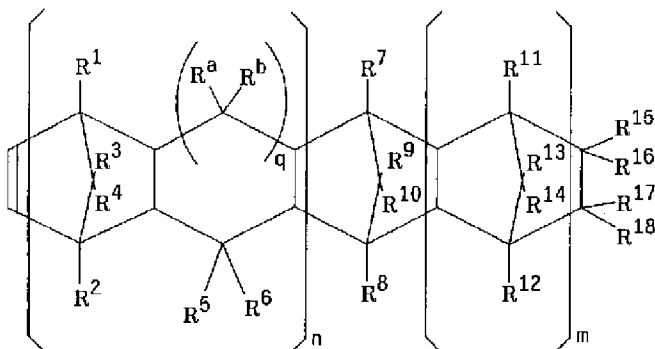
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 結晶性ポリオレフィン70～99重量%、および水添脂環族系石油樹脂1～30重量%からなる結晶性ポリオレフィン樹脂組成物からなる少なくとも一層のシートまたはフィルムと、

(B) (a) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/g、軟化温度(TMA)が50℃以上である、下記一般式〔1〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(b) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10d

l/g、軟化温度(TMA)が50℃以上である、下記一般式〔1〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、あるいは(c) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a)または環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物(b)のグラフト変性物の環状オレフィン系樹脂からなる少なくとも一層のシートまたはフィルムとが積層されたことを特徴とするポリオレフィン系多層シートまたはフィルム。

【化1】



(式〔1〕において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここでqが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。)

【請求項2】 結晶性ポリオレフィンが、結晶化度が30%を超えるポリプロピレンであることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン系多層シートまたはフィルム。

【請求項3】 環状オレフィン系樹脂(B)がエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a)であることを特徴とする請求項1または2記載のポリオレフィン系多層シートまたはフィルム。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のポリオレフィン系多層シートまたはフィルムからなることを特徴とする包装用シートまたはフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリオレフィン系のシートまたはフィルムが積層された多層シートまたはフィルムに関し、さらに詳しくは包装用の成形材料として適したポリオレフィン系多層シートまたはフィルムに関する。

る。 -----〔1〕

【0002】

【従来の技術】 日用品、雑貨、食品、錠剤薬品などの包装材料には透明性、防湿性、ヒートシール性、真空または圧空成形性、手ひねり成形性など、多くの機能が要求される。このため種類の樹脂のみではこれらの機能を充分満足させることができず、ある樹脂からなるシートまたはフィルムと別の樹脂からなるシートまたはフィルムとを重ね合わせた多層シートまたはフィルムが多用されている。

【0003】 一方、リサイクルや焼却時の問題を考えると、材料としてポリオレフィン樹脂が好まれる傾向にある。環状オレフィン系樹脂は透明性、防湿性、真空または圧空成形性、デッドホールド性に優れているが、非晶性樹脂であるため、ガラス転移温度付近で急激に軟化し、弾性率、強度などが低下する。このためヒートシールや、インフレーション成形、真空または圧空成形時の成形条件幅が狭いという問題点がある。

【0004】 このような問題点は、環状オレフィン系樹脂からなるシートまたはフィルムと結晶性樹脂であるポリプロピレン樹脂からなるシートまたはフィルムとを重ね合わせて多層化することにより改善できるが、環状オレフィン系樹脂とポリプロピレン樹脂は親和性が低いため、共押出成形法により成形すると界面が接着しにくく、また剥離しやすいという新たな問題点が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記

問題点を解決するため、層間接着性、成形性、防湿性、透明性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れたポリオレフィン系多層シートまたはフィルム、ならびに包装用シートまたはフィルムを提供することである。

#### 【0006】

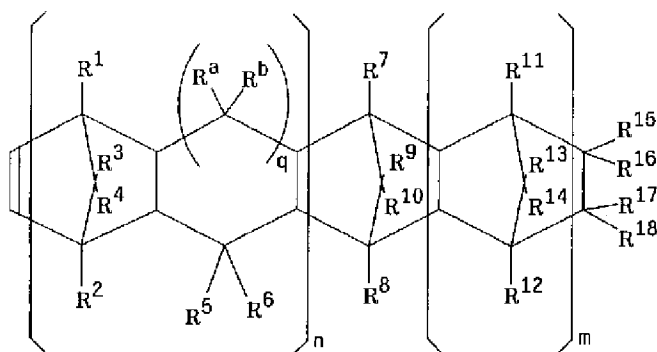
【課題を解決するための手段】本発明は次のポリオレフィン系多層シートまたはフィルム、およびそれらからなる包装用シートまたはフィルムである。

(1) (A) 結晶性ポリオレフィン70～99重量%、および水添脂環族系石油樹脂1～30重量%からなる結晶性ポリオレフィン樹脂組成物からなる少なくとも一層のシートまたはフィルムと、(B) (a) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10 dl/g

1/g、軟化温度(TMA)が50℃以上である、下記一般式〔1〕で表される環状オレフィンとエチレンとの共重合体からなるエチレン・環状オレフィンランダム共重合体、(b) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10 dl/g、軟化温度(TMA)が50℃以上である、下記一般式〔1〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体もしくはその水素添加物、あるいは(c) 前記エチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a)または環状オレフィンの開環

(共)重合体もしくはその水素添加物(b)のグラフト変性物の環状オレフィン系樹脂からなる少なくとも一層のシートまたはフィルムとが積層されたことを特徴とするポリオレフィン系多層シートまたはフィルム。

#### 【化2】



(式〔1〕において、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ および $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表し、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、かつこの単環または多環は二重結合を有していてもよく、また $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい。ここでqが0の場合には、それぞれの結合手が結合して5員環を形成する。)

(2) 結晶性ポリオレフィンが、結晶化度が30%を超えるポリプロピレンであることを特徴とする上記(1)記載のポリオレフィン系多層シートまたはフィルム。

(3) 環状オレフィン系樹脂(B)がエチレン・環状オレフィンランダム共重合体(a)であることを特徴とする上記(1)または(2)記載のポリオレフィン系多層シートまたはフィルム。

(4) 上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のポリオレフィン系多層シートまたはフィルムからなることを特徴とする包装用シートまたはフィルム。

【0007】以下、本発明のポリオレフィン系多層シートまたはフィルムの材料となる樹脂について説明する。

(A) 結晶性ポリオレフィン組成物

最初に、本発明のポリオレフィン系多層シートまたはフ

ィルムの一方向の層の材料となる(A)結晶性ポリオレフィン樹脂組成物について説明する。本発明で用いられる結晶性ポリオレフィンは、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常30%を超えており、好ましくは45%以上、さらに好ましくは55%以上である。

【0008】この結晶性ポリオレフィンは、23℃における引張モジュラスが、通常2000 kg/cm<sup>2</sup>を超えており、好ましくは5000～20000 kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは10000～20000 kg/cm<sup>2</sup>である。

【0009】また本発明で用いられる結晶性ポリオレフィンは、下記のような物性を有することが好ましい。密度が通常0.88～0.92 g/cm<sup>3</sup>であり、メルトフローレート(MFR)が通常0.01～300 g/10分、好ましくは0.1～100 g/10分であり、極限粘度 $[\eta]$ (135℃のデカリン中で測定)が通常0.5～5 dl/gであり、融点が通常120～180℃であり、ガラス転移温度が通常-20～20℃であり、軟化温度が通常100～170℃であることが好ましい。

【0010】このような結晶性ポリオレフィンとしては、具体的に、結晶性ポリプロピレンがあげられる。本発明で用いられる結晶性ポリプロピレンは、プロピレン

単独重合体であってもよく、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であってもよい。

【0011】プロピレン共重合体を形成する他の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレンを除く炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンがあげられ、具体的には、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどがあげられる。

【0012】本発明で用いられるプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体は、プロピレンから誘導される構成単位を50モル%以上、好ましくは80モル%以上の量を含有している。

【0013】なお本発明で用いられる結晶性ポリオレフィン、結晶性を損なわない範囲内で鎖状非共役ジエンから誘導される構成単位および／または環状非共役ジエ

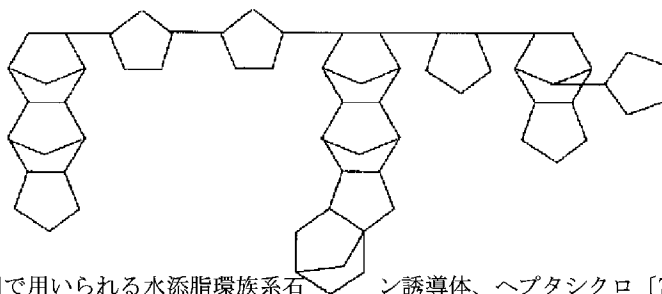
ンから誘導される構成単位を含有していてもよく、通常5モル%以下、好ましくは3モル%以下の量で含有していてもよい。

【0014】上記のような結晶性ポリオレフィン、従来公知の種々の方法により製造されるが、たとえばトリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と塩化チタンなどの固体チタン触媒成分とを含む複合触媒を用いて、反応圧力が1～40気圧、反応温度が20～120℃の条件下で、プロピレンまたはプロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとを不飽和炭化水素溶媒中で液相重合させた後、触媒を水で分解して除去し、次いで溶媒を除去することにより製造される。

【0015】本発明で用いられる水添（水素添加）脂環族系石油樹脂としては、シクロペンテン系留分あるいはシクロヘキセン系留分を単独重合または共重合〔以下、（共）重合という〕させ、これを水添した樹脂があげられる。たとえばシクロペンテン系留分を（共）重合させ、これを水添した水添脂環族系石油樹脂は、下記の式で示すことができる。

【0016】

【化3】



【0017】さらに本発明で用いられる水添脂環族系石油樹脂としては、たとえば下記の単環または多環の環状オレフィンを（共）重合して得られる脂環族系ポリマーを水添した樹脂があげられる。この脂環族系ポリマーには、後述の（b）環状オレフィンの開環（共）重合体は含まれない。

【0018】上記の単環または多環の環状オレフィンとしては、シクロペンテン誘導体、シクロヘキセン誘導体、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ〔6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,13</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>〕-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ〔8. 8. 0. 1<sup>2,9</sup>. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>12,17</sup>〕-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ〔6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>〕-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-イコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ〔4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>〕-3-デセン誘導体、トリシクロ〔4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>〕-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ〔6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>〕-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ〔4. 7. 0. 1<sup>2,5</sup>. 0<sup>8,13</sup>. 1<sup>19,12</sup>〕-3-ペンタデセ

ン誘導体、ヘプタシクロ〔7. 8. 0. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 1<sup>10,17</sup>. 0<sup>11,16</sup>. 1<sup>12,15</sup>〕-4-エイコセン誘導体、およびノナシクロ〔9. 10. 1. 1<sup>4,7</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>2,10</sup>. 0<sup>12,21</sup>. 1<sup>13,20</sup>. 0<sup>14,19</sup>. 1<sup>15,18</sup>〕-5-ペンタコセン誘導体などがあげられる。

【0019】このような水添脂環族系石油樹脂としては、具体的に、たとえば荒川化学社製商品名「アルコンP-100」、あるいはトーネックス社製商品名「エスコレッツE5000」などがあげられる。本発明に用いられる水添脂環族系石油樹脂は、軟化点が、通常80～140℃である。

【0020】本発明で用いられる（A）結晶性ポリオレフィン樹脂組成物は、前記結晶性ポリオレフィンと水添脂環族系石油樹脂とからなり、結晶性ポリオレフィンと水添脂環族系石油樹脂とを、99：1～70：30の重量比、好ましくは95：5～80：20の重量比で含有している。

【0021】本発明で用いられる（A）結晶性ポリオレフィン樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の成分として衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、他の樹脂成分、耐熱安定剤、耐候

安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは可透光性の充填剤などを配合することができる。

【0022】このような樹脂組成物は、従来公知の熔融混練方法を適用して調製することができる。具体的には、結晶性ポリオレフィンおよび水添脂環族系石油樹脂さらに上記他の成分を、ドライブレンドしたものを押出機で熔融混練してもよく、これら各成分を適当な良溶媒に溶解し、またはそれぞれ別々に溶解した後混合し、溶媒を除去して押出機で熔融混練してもよい。

【0023】(B) 環状オレフィン系樹脂  
次に本発明で用いられるもう一方の層のフィルムの材料である(B) 環状オレフィン系樹脂について説明する。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂としては、

(a) エチレンと前記式〔1〕で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、(b) 式〔1〕で表される環状オレフィンの開環(共)重合体またはその水素化物、あるいは(c) 上記(a)または(b)のグラフト変性物をあげることができる。

【0024】本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂は、サーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)が50℃以上であり、好ましくは60~180℃、さらに好ましくは70~180℃である。

【0025】また環状オレフィン系樹脂は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~1.0 dl/gであり、好ましくは0.05~2.0 dl/g、さらに好ましくは0.4~1.2 dl/gである。

【0026】さらにこの環状オレフィン系樹脂は、ガラス転移点(Tg)が、通常30℃以上、好ましくは40~170℃であり、X線回折法によって測定した結晶化度が、通常0~20%、好ましくは0~2%である。

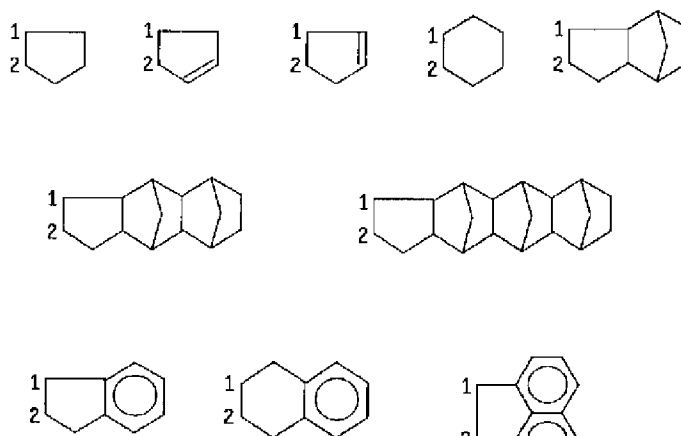
【0027】ここです、上記のような環状オレフィン樹脂を形成する際に用いられる前記一般式〔1〕で表される環状オレフィンについて説明する。前記式〔1〕において、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ 、 $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子および炭化水素基よりなる群から選ばれる原子または基を表す。

【0028】ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。また炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基などがあげられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などがあげられ、ハロゲン化アルキルとしては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基があげられる。

【0029】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などがあげられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基などがあげられる。さらに前記式〔1〕において、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とが、 $R^{17}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{17}$ とが、 $R^{16}$ と $R^{18}$ とが、 $R^{15}$ と $R^{18}$ とが、あるいは $R^{16}$ と $R^{17}$ とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものがあげられる。

【0030】

【化4】

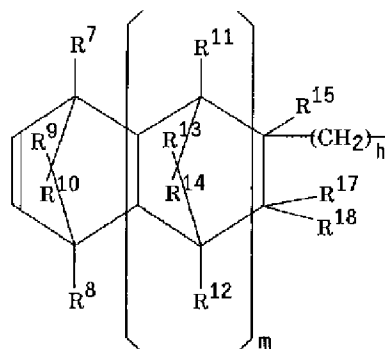


【0031】なお上記例示において、1または2の番号を賦した炭素原子は、式〔1〕においてそれぞれ $R^{15}$ ( $R^{16}$ )または $R^{17}$ ( $R^{18}$ )が結合している炭素原子を表す。また、 $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアル

キリデン基は、通常は炭素原子数2~20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基などがあげられる。

【0032】さらに前記式〔1〕で表される環状オレフ

インとして、下記一般式〔2〕で表される化合物が例示できる。

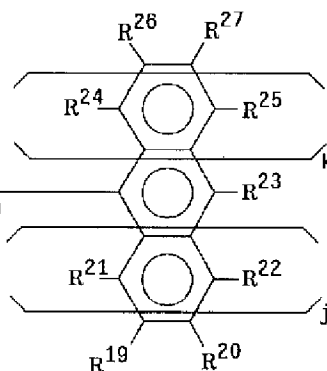


(式〔2〕において、 $h$ は0または正の整数であり、 $j$ および $k$ は0、1または2である。 $m$ 、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{18}$ は式〔1〕と同じものを表す。 $R^{19} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基およびアルコキシ基からなる群から選ばれる原子または基を表す。)

【0033】ここでハロゲン原子は、前記式〔1〕におけるハロゲン原子と同じである。また式〔2〕の $R^{19} \sim R^{27}$ の炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基などがあげられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などがあげられ、ハロゲン化アルキルとしては、上記のようなアルキル基を形成している水素原子の少なくとも一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基があげられる。

【0034】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基などがあげられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などがあげられ、具体的には、フ

【化5】



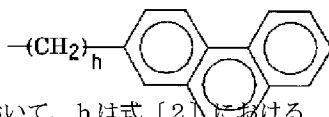
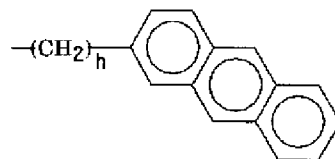
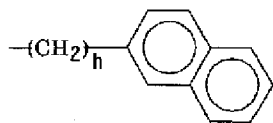
エニル基、トリル基、~~4-ブチル~~チル基、ベンジル基、フェニルエチル基などがあげられる。

【0035】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などがあげられる。ここで、 $R^{17}$ および $R^{18}$ が結合している炭素原子と、 $R^{21}$ が結合している炭素原子または $R^{19}$ が結合している炭素原子とは直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^{17}$ および $R^{21}$ で表される基が、または、 $R^{18}$ および $R^{19}$ で表される基が互いに共同して、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )またはプロピレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0036】さらに、 $j = k = 0$ のとき、 $R^{23}$ と $R^{20}$ または $R^{23}$ と $R^{27}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環の例としては、 $j = k = 0$ のとき $R^{23}$ と $R^{20}$ がさらに芳香族環を形成している以下に記載する基などをあげることができる。

【0037】

【化6】



【0038】上記例示において、 $h$ は式〔2〕における $h$ と同じものを表す。上記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビスシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ〔4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>〕-3-ドデセン誘導体、

ヘキサシクロ〔6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>〕-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ〔8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>〕-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ〔6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>〕-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコ

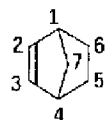
セン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセン誘導体、トリシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>] -4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>] -3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1<sup>3,6</sup>. 1<sup>10,17</sup>. 1<sup>12,15</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>13,20</sup>. 1<sup>15,18</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>2,10</sup>. 0<sup>12,21</sup>. 0<sup>14,19</sup>] -5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>] -3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1<sup>4,7</sup>. 1<sup>11,18</sup>. 1<sup>13,16</sup>. 0

3,8. 0<sup>12,17</sup>] -5-ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 1<sup>5,8</sup>. 1<sup>14,21</sup>. 1<sup>16,19</sup>. 0<sup>2,11</sup>. 0<sup>4,9</sup>. 0<sup>13,22</sup>. 0<sup>15,20</sup>] -5-ヘキサコセン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体、およびシクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などがあげられる。

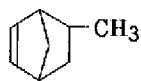
【0039】以下に前記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0040】

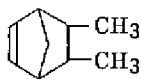
【化7】



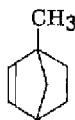
ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン



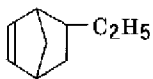
6-メチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン



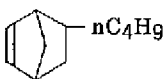
5,6-ジメチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン



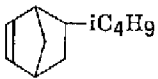
1-メチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン



6-エチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン



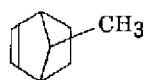
6-n-ブチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン



6-イソブチルビシクロ  
[2.2.1] ヘプト-2-エン

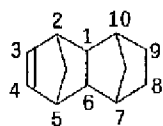
【0041】

【化8】

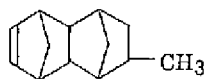


7-メチルビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン

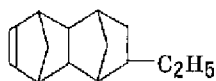
などのビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；



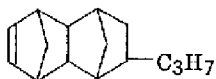
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



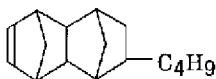
8-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



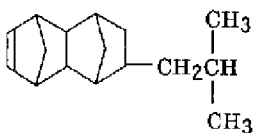
8-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

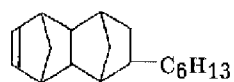


8-イソブチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【0042】

【化9】

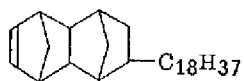




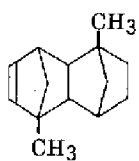
8-ヘキシルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



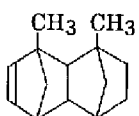
8-シクロヘキシルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



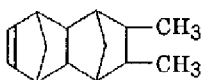
8-ステアリルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



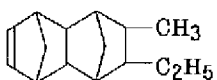
5,10-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



2,10-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

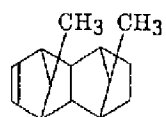


8,9-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

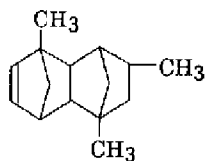


8-エチル-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン  
【化10】

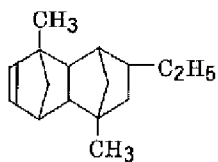
【0043】



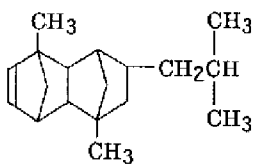
11,12-ジメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



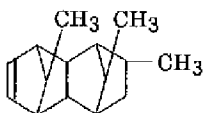
2,7,9-トリメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



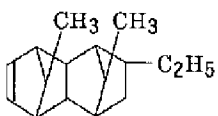
9-エチル-2,7-ジメチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



9-イソプロチル-2,7-ジメチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

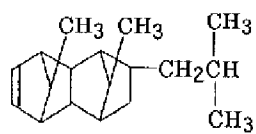


9,11,12-トリメチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

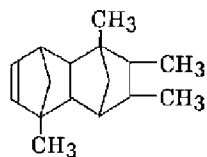


9-エチル-11,12-ジメチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン【化オ 1】

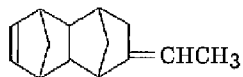
【0044】



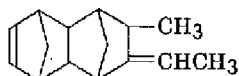
9-イソブチル-11,12-ジメチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



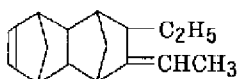
5,8,9,10-テトラメチルテトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



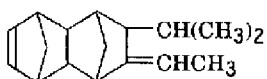
8-エチリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



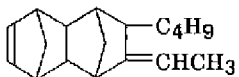
8-エチリデン-9-メチルテトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-エチルテトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン

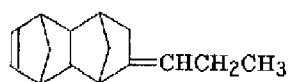


8-エチリデン-9-イソプロピル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン

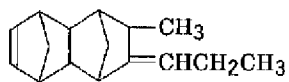


8-エチリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン

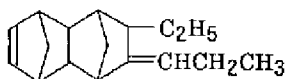
【0045】



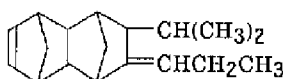
8-n-プロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



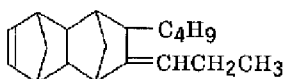
8-n-プロピリデン-9-メチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



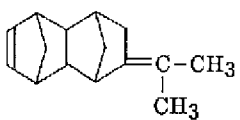
8-n-プロピリデン-9-エチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



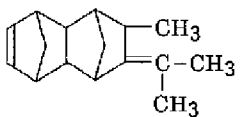
8-n-プロピリデン-9-  
イソプロピルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-ブチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン

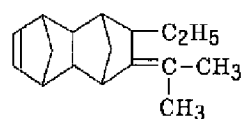


8-イソプロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

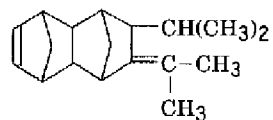


8-イソプロピリデン-9-メチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ド【他P3】

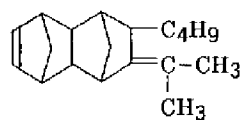
【0046】



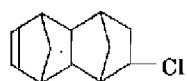
8-イソプロピリデン-9-エチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



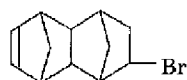
8-イソプロピリデン  
-9-イソプロピルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



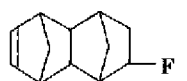
8-イソプロピリデン-9-ブチル  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



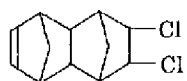
8-クロロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

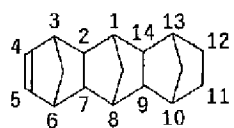


8,9-ジクロロテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

などのテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体：

【0047】

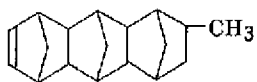
【化14】



ヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

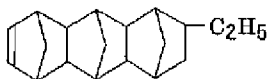
-4-ヘプタデセン



12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

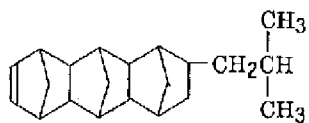
-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

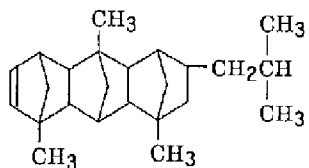
-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

-4-ヘプタデセン



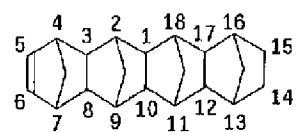
1,6,10-トリメチル-12-イソブチル

ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.

0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-

ヘプタデセン誘導体；

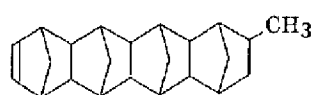


オクタシクロ[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.

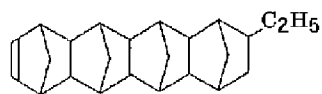
1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]

-5-ドコセン  
【化15】

【0048】

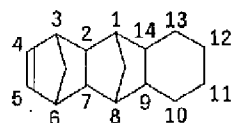


15-メチルオクタシクロ  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-ドコセン

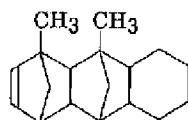


15-エチルオクタシクロ  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-ドコセン

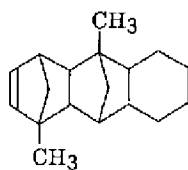
などのオクタシクロ  $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-ドコセン誘導体；



ペンタシクロ  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]$   
 -4-ヘキサデセン



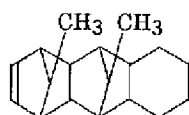
1,3-ジメチルペンタシクロ  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]$   
 -4-ヘキサデセン



1,6-ジメチルペンタシクロ  
 $[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]$   
 -4-ヘキサデセン

【0049】

【化16】



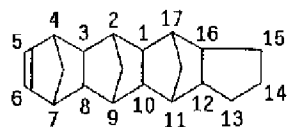
15,16-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-

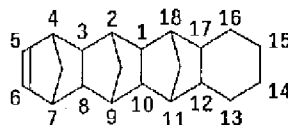
ヘキサデセン誘導体；



ヘプタシクロ

[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.

0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセン



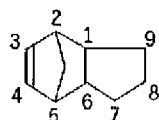
ヘプタシクロ

[8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.

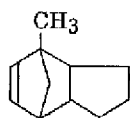
0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは

ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



トリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン



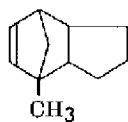
2-メチルトリシクロ

[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

【化17】

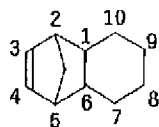
【0050】



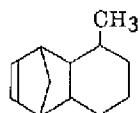


5-メチルトリシクロ  
[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

などのトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体；

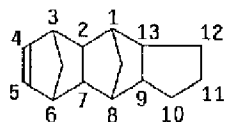


トリシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン

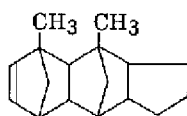


10-メチルトリシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン

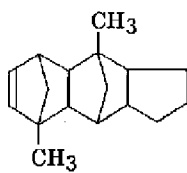
などのトリシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体；



ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]  
-4-ペンタデセン



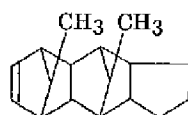
1,3-ジメチルペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]  
-4-ペンタデセン



1,6-ジメチルペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]  
-4-ペンタデセン

【0051】

【化18】



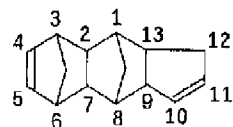
14,15-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-4-

ペンタデセン誘導体；

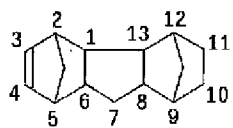


ペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4,10-ペンタデカジエン

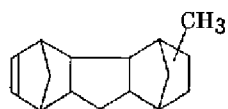
などのジエン化合物；



ペンタシクロ

[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]

-3-ペンタデセン



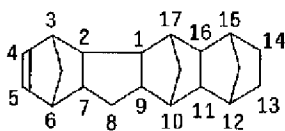
メチル置換ペンタシクロ

[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]

-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ[7.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-

ペンタデセン誘導体；

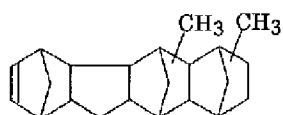


ヘプタシクロ

[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.

0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセン  
【化19】

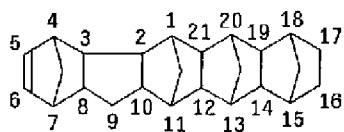
【0052】



ジメチル置換ヘプタシクロ

[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.  
0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-4-エイコセン

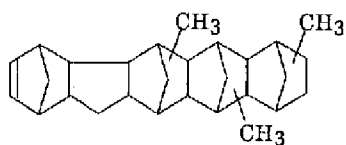
などのヘプタシクロ[8.7.0.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]-  
4-エイコセン誘導体；



ノナシクロ

[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.  
0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]

-5-ペンタコセン

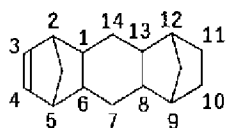


トリメチル置換ノナシクロ

[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.  
0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]

-5-ペンタコセン

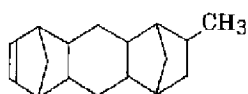
などのノナシクロ[10.9.1.1<sup>4,7</sup>.1<sup>13,20</sup>.1<sup>15,18</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>2,10</sup>.  
0<sup>12,21</sup>.0<sup>14,19</sup>]-5-ペンタコセン誘導体；



ペンタシクロ

[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]

-3-ヘキサデセン



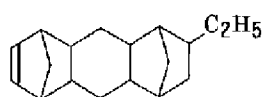
11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]

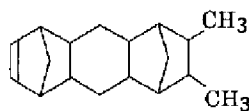
-3-ヘキサデセン

【化20】

【0053】

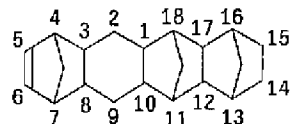


11-エチル-ペンタシクロ  
[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]  
-3-ヘキサデセン

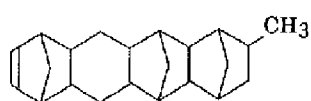


10,11-ジメチル-ペンタシクロ  
[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]  
-3-ヘキサデセン

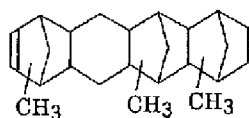
などのペンタシクロ[8.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>9,12</sup>.0<sup>8,13</sup>]-3-  
ヘキサデセン誘導体；



ヘプタシクロ  
[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.  
0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン



15-メチル-ヘプタシクロ  
[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.  
0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン

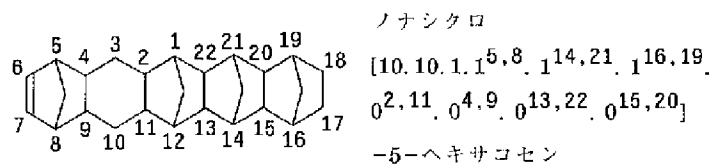


トリメチル-ヘプタシクロ  
[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.  
0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-5-ヘンエイコセン

などのヘプタシクロ[8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]-  
5-ヘンエイコセン誘導体；

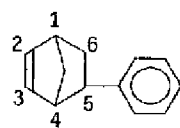
【0054】

【化21】

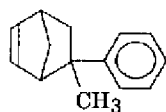


などのノナシクロ[10.10.1.1<sup>5,8</sup>.1<sup>14,21</sup>.1<sup>16,19</sup>.0<sup>2,11</sup>.0<sup>4,9</sup>.0<sup>13,22</sup>.0<sup>15,20</sup>]-5-ヘキサコセン誘導体；

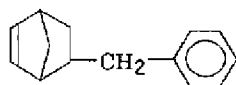
そしてさらには、



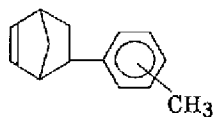
5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]  
ヘプト-2-エン



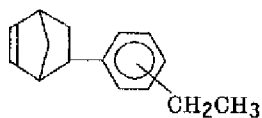
5-メチル-5-フェニル-ビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-ベンジル-ビシクロ[2.2.1]  
ヘプト-2-エン

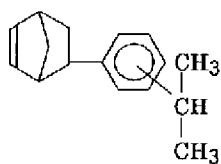


5-トリル-ビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン

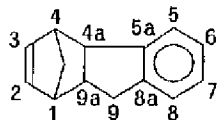


5-(エチルフェニル)-ビシクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン  
【化22】

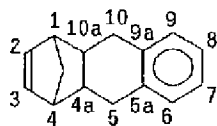
【0055】



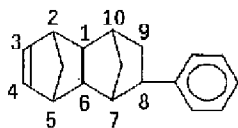
5-(イソプロピルフェニル)-  
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



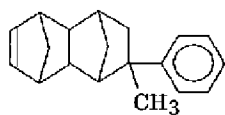
1,4-メタノ-1,4,4a,9a-  
テトラヒドロフルオレン



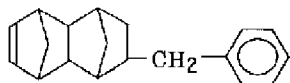
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-  
ヘキサヒドロアントラセン



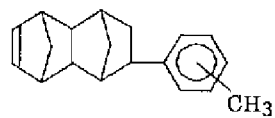
8-フェニル-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-  
3-ドデセン



8-メチル-8-フェニル-  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-  
3-ドデセン



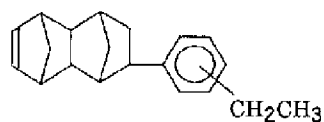
8-ベンジル-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



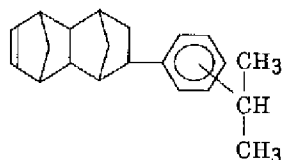
8-トリル-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【0056】

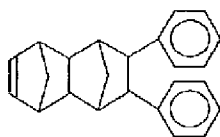
【化23】



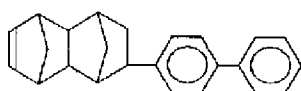
8-(エチルフェニル)-  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



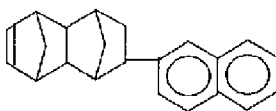
8-(イソプロピルフェニル)-  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



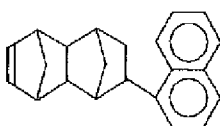
8,9-ジフェニル-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



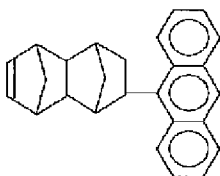
8-(ビフェニル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



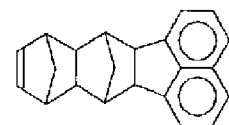
8-(α-ナフチル)-テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



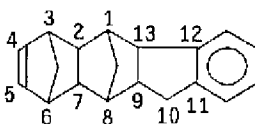
8-(アントラセニル)-  
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-  
3-ドデセン

【0057】

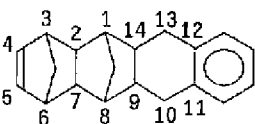
【化24】



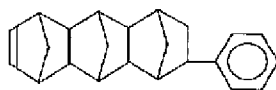
(シクロペンタジエン-アセナフチ  
レン付加物)にシクロペンタジエン  
をさらに付加した化合物



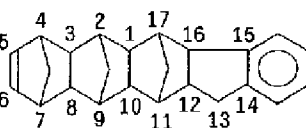
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]-  
4-ペンタデセン



11,12-ベンゾ-ヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-  
4-ヘキサデセン

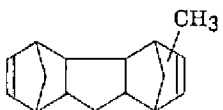
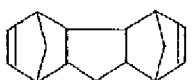
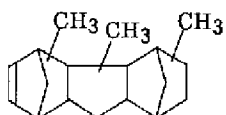
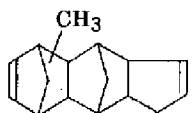
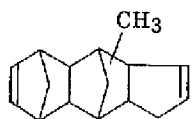
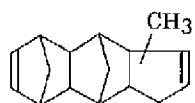
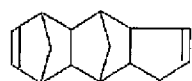


11-フェニル-ヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-  
4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ  
[8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.  
0<sup>12,16</sup>]-5-エイコセン

【0058】



【0059】

【化25】

ペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4,11-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4,11-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4,11-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4,11-ペンタデカジエン

トリメチル置換ペンタシクロ

[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>8,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]

-3-ペンタデセン

ペンタシクロ

[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>8,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]

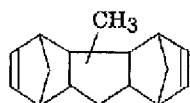
-3,10-ペンタデカジエン

メチル置換ペンタシクロ

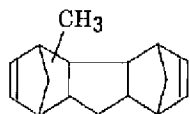
[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>8,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]

-3,10-ペンタデカジエン

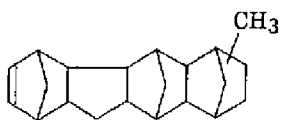




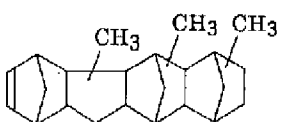
メチル置換ペンタシクロ  
[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>8,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]  
-3,10-ペンタデカジエン



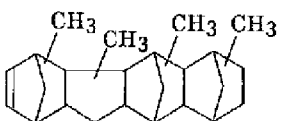
メチル置換ペンタシクロ  
[4.7.0.1<sup>2,5</sup>.0<sup>8,13</sup>.1<sup>9,12</sup>]  
-3,10-ペンタデカジエン



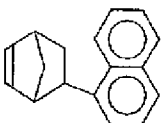
メチル置換ヘプタシクロ  
[7.8.0.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.1<sup>10,17</sup>.0<sup>11,16</sup>.  
1<sup>12,15</sup>]-4-エイコセン



トリメチル置換ヘプタシクロ  
[7.8.0.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.1<sup>10,17</sup>.0<sup>11,16</sup>.  
1<sup>12,15</sup>]-4-エイコセン



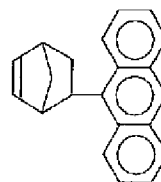
テトラメチル置換ヘプタシクロ  
[7.8.0.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.1<sup>10,17</sup>.0<sup>11,16</sup>.  
1<sup>12,15</sup>]-4-エイコセン



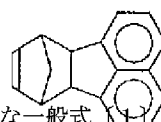
5-( $\alpha$ -ナフチル)ビシクロ[2.2.1.]  
ヘプト-2-エン

【0060】

【化27】



5-(アントラセニル)ビシクロ  
[2.2.1.]ヘプト-2-エン



シクロペンタジエン-アセナフチレン  
付加物

【0061】上記のような一般式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィン、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0062】これらの環状オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明で用いられる(B)環状オレフィン系樹脂は、上記のような式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンを用いて、例えば特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報などにおいて本出願人が提案した方法

に従い、適宜条件を選択することにより製造することができる。

【0063】

(a) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体  
本発明で(B)環状オレフィン系樹脂として用いられる(a)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、通常、エチレンから誘導される構成単位を52~90モル%、好ましくは55~80モル%の量で、環状オレフィンから誘導される構成単位を10~48モル%、好ましくは20~45モル%の量で含有している。なお、エチレン組成および環状オレフィン組成は<sup>13</sup>C-NMRによって測定される。

【0064】この(a)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体では、上記のようなエチレンから誘導され

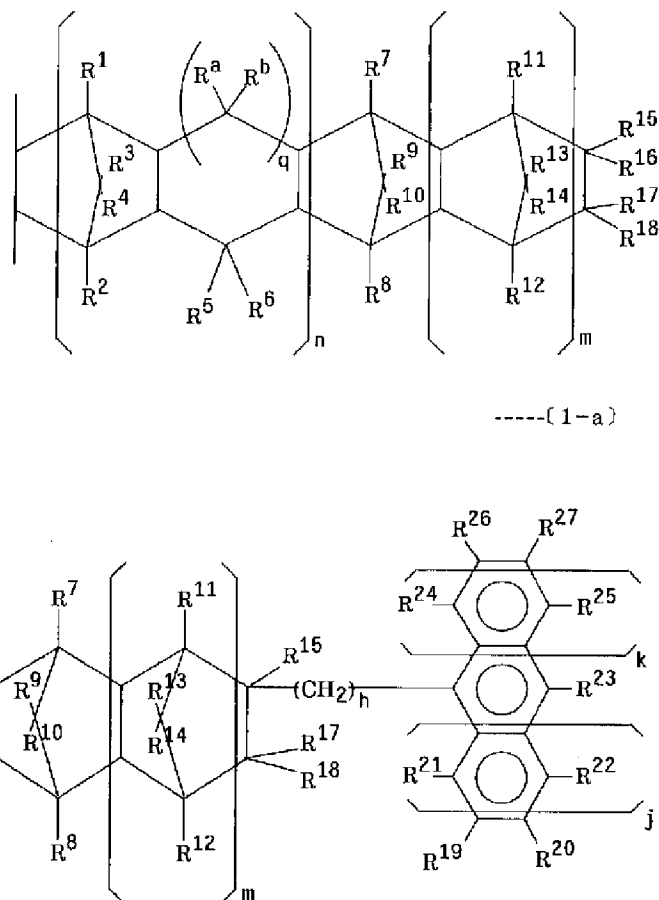
る構成単位と環状オレフィンから誘導される構成単位とが、ランダムに配列して結合し、実質的に線状構造を有している。この共重合体が実質的に線状であって、実質的にゲル状架橋構造を有していないことは、この共重合体が有機溶媒に溶解し、不溶分を含まないことにより確認することができる。たとえば後述するようにして極限粘度 $[\eta]$ を測定する際に、この共重合体が135℃、デカリンに完全に溶解することにより確認することがで

きる。

【0065】本発明で用いられる(a)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンから誘導される構成単位の少なくとも一部は、それぞれ下記構造式〔1-a〕または〔2-a〕で示される。

【0066】

【化28】



(式〔1-a〕において、n、m、q、R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は式〔1〕と同じものを表す。式〔2-a〕において、m、h、j、k、R<sup>7</sup>~R<sup>15</sup>およびR<sup>17</sup>~R<sup>27</sup>は式〔2〕と同じものを表す。)

【0067】また本発明で用いられる(a)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、本発明の目的を損なわない範囲で必要に応じて他の共重合可能なモノマーから誘導される構成単位を含有していてもよい。

【0068】このような他のモノマーとしては、上記のようなエチレンまたは環状オレフィン以外のオレフィンや、ノルボルネン類、非共役ジエン類などをあげることができ、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-

1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3~20のα-オレフィン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピル-2-ノルボルネン、5-n-ブチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5-クロロ-2-ノルボルネン、5-フルオロ-2-ノルボルネンなどのノルボルネン類、1,4-ヘキサジエン、4-メチル-

1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン類等をあげることができる。

【0069】これらの他のモノマーは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

(a) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体において、上記のような他のモノマーから誘導される構成単位は、通常20モル%以下、好ましくは10モル%以下の量で含有されていてもよい。

【0070】本発明で用いられる(a)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体は、エチレンと式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンとを用いて、前記公報に開示された製造方法により製造することができ

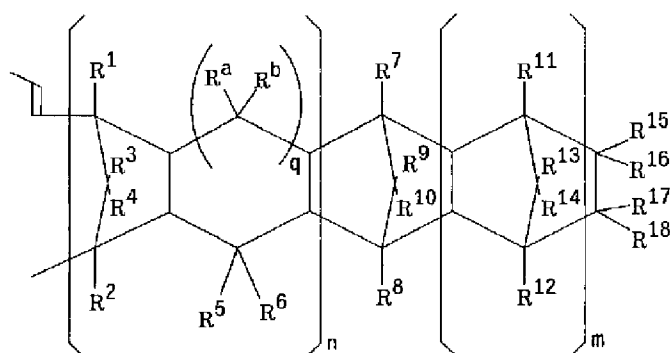
る。これらのうちでも、この共重合を炭化水素溶媒中で行い、触媒としてこの炭化水素溶媒に可溶性のパナジウム化合物および有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて(a)エチレン・環状オレフィンランダム共重合体を製造することが好ましい。

【0071】

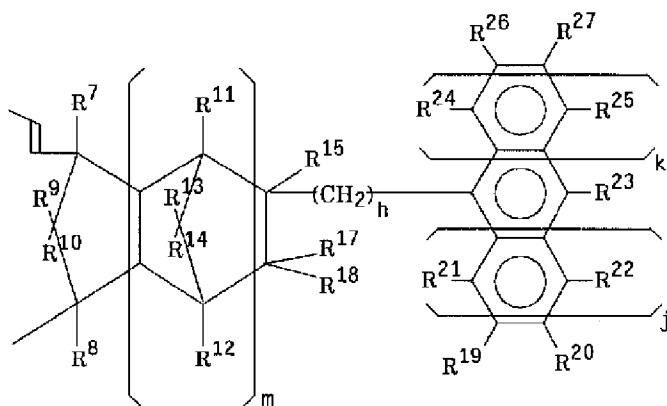
(b) 環状オレフィンの開環重合体または共重合体本発明で用いられる(b)環状オレフィンの開環重合体または開環共重合体は、前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンから誘導される構成単位からなり、この構成単位の少なくとも一部は、下記式〔1-b〕または〔2-b〕で表される。

【0072】

【化29】



-----〔1-b〕



(式〔1-b〕において、n、m、q、R<sup>1</sup>~R<sup>18</sup>ならびにR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>は式〔1〕と同じものを表す。式〔2-b〕において、m、h、j、k、R<sup>7</sup>~R<sup>15</sup>およびR<sup>17</sup>~R<sup>27</sup>は式〔2〕と同じものを表す。)

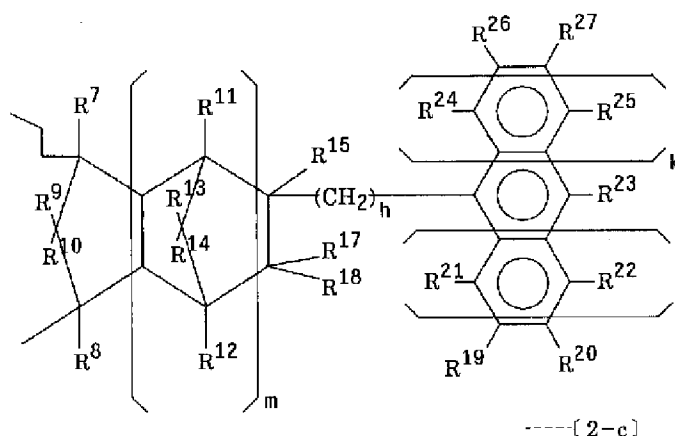
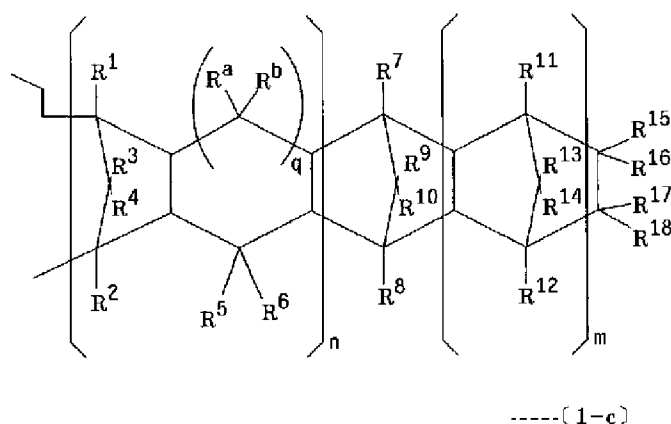
【0073】このような開環重合体または開環共重合体は、前記公報に開示された製造方法により製造することができる。具体的には、前記式〔1〕または〔2〕で表される環状オレフィンを開環重合触媒の存在下に、重合または共重合させることにより製造することができる。

このような開環重合触媒としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、インジウムまたは白金などから選ばれる金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、パラジウム、ジルコニウムまたはモリブテンなどから選ばれる金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。

【0074】本発明で用いられる(b)開環重合体また

は共重合体の水素化物は、上記のようにして得られる  
 (b) 開環重合体または共重合体を、従来公知の水素添加触媒の存在下に水素化して得られる。  
**【0075】** この (b) 開環重合体または共重合体の水素化物において、式〔1〕または〔2〕で表される環状

オレフィンから誘導される構成単位のうち、少なくとも一部は下記式〔1-c〕または〔2-c〕で表される。  
**【0076】**  
**【化30】**



(式〔1-c〕において、n、m、q、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^a$ 、 $R^b$ は式〔1〕と同じものを表す。式〔2-c〕において、m、h、j、k、 $R^7 \sim R^{15}$ および $R^{17} \sim R^{27}$ は式〔2〕と同じものを表す。)

**【0077】** (c) グラフト変性物  
 本発明で用いられる (c) 環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、上記のような (a) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体、または (b) 環状オレフィンの開環 (共) 重合体もしくはその水素化物の一部を、変性剤でグラフト変性して得られる。

**【0078】** 変性剤としては、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、これらの酸無水物または不飽和カルボン酸のアルキルエステル等の誘導体などがあげられる。本発明で用いられる環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物において、変性剤から誘導される構成単位の含有率は、通常10モル%以下である。

**【0079】** このような環状オレフィン系樹脂のグラフト変性物は、所望の変性率になるように環状オレフィン系樹脂に変性剤を配合してグラフト重合させ製造するこ

ともできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系樹脂とを混合することにより製造することもできる。

**【0080】** 本発明で用いられる (B) 環状オレフィン系樹脂は、上記のような (a)、(b) および (c) からなる群から選ばれ、これらを2種以上組み合わせたものであってもよい。本発明では、(B) 環状オレフィン系樹脂として、これらのうち (a) エチレン・環状オレフィンランダム共重合体が好ましく用いられる。

**【0081】** 本発明で用いられる (B) 環状オレフィン系樹脂には、本発明の目的を損わない範囲で、その他の成分として衝撃強度を向上させるためのゴム成分を配合したり、他の樹脂成分、耐熱安定剤、耐候安定剤、耐光安定剤、帯電防止剤、スリッ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、核剤、滑剤、特定波長の光だけを吸収する染料、顔料、天然油、合成油、ワックスまたは可透光性の充填剤などを配合することができる。

**【0082】** 例えば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス〔メチレン-3 (3, 5

ージー-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、 $\beta$ -(3, 5-ジー-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、2, 2'-オキサミドビス[エチル-3-(3, 5-ジー-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等のフェノール系酸化防止剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；多価アルコールの脂肪酸エステルなどをあげることができる。

【0083】これらは単独で配合してもよく、例えばテトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジー-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せなどを例示することができる。本発明では特に、フェノール系酸化防止剤と多価アルコールの脂肪酸エステルとを組合せて用いることが好ましく、このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルがあげられる。

【0084】このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的にはグリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ペンタエリスリトールモノステアレート (pentaerythritol monostearate)、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、相互間で組合せて用いてもよい。

【0085】フェノール系酸化防止剤は、必須成分の合計100重量部に対して10重量部未満、好ましくは5重量部未満、さらに好ましくは2重量部未満の割合で用いるのが望ましい。また多価アルコールの脂肪酸エステルは、必須成分の合計100重量部に対して10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で用いるのが望ましい。

【0086】本発明のポリオレフィン系多層シートまたはフィルムは、前記(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂組成物、またはこれと必要に応じて配合される他の成分との組成物からなるシートまたはフィルムと、前記(B) 環状オレフィン系樹脂、またはこれと必要に応じて配合される他の成分との組成物からなるシートまたはフィルムとを積層したもの、すなわち重ね合わせたものである。積層の形態としては、結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A) 層/環状オレフィン系樹脂(B) 層/結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A) 層、環状オレフィン系樹脂(B) 層/結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)

層/環状オレフィン系樹脂(B) 層、結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A) 層/環状オレフィン系樹脂(B) 層など、任意の形態があげられる。

【0087】ポリオレフィン系多層シートまたはフィルムを形成するには、多層Tダイ法、多層インフレーション法等の共押出成形法など、一般的な多層シートまたはフィルム成形法を採用することができる。成形されたポリオレフィン系多層シートまたはフィルムは延伸することなくそのまま、または1軸または2軸延伸して用いることができる。また他の機能を付与するため、さらに塩化ビニリデンなどのコートまたは他の樹脂フィルムと積層して使用することもできる。

【0088】本発明のポリオレフィン系多層シートまたはフィルムは層間接着性、防湿性、透明性およびデッドホールド性に優れ、さらに真空または圧空成形性にも優れていることから、薬品、食品、タバコ包装用の素材として十分な性能を発揮する。このため、本発明のポリオレフィン系多層シートまたはフィルムは包装用シートまたはフィルムとして好適に利用することができる。

【0089】被包装物としては、薬剤、食品、日用品、雑貨など、任意のものがあげられる。特に錠剤、カプセル剤等の薬剤、米菓、スナック、クッキー等の食品、タバコ、ティーバッグなどの吸湿性の被包装物の包装に使用すると、防湿性と透明性が保証される。包装形態としては、バッグ、パック、PTP (press through pack)、プリスターパック、手ひねり、ラッピング、シュリング、イージーピール等のフィルムなどがあげられる。

【0090】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、特定の環状オレフィン系樹脂からなるシートまたはフィルムと、このシートまたはフィルムと接着性の良好な結晶性ポリオレフィン系樹脂組成物からなるシートまたはフィルムとを積層するようにしたので、層間接着性、成形性、防湿性、透明性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れた包装用材料として極めて良好なポリオレフィン系多層シートまたはフィルムが得られる。

【0091】また本発明によれば、上記ポリオレフィン系多層シートまたはフィルムからなり、層間接着性、成形性、防湿性、透明性、ヒートシール性およびデッドホールド性に優れ、しかも真空または圧空成形性にも優れた包装用シートまたはフィルムが得られる。

【0092】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。

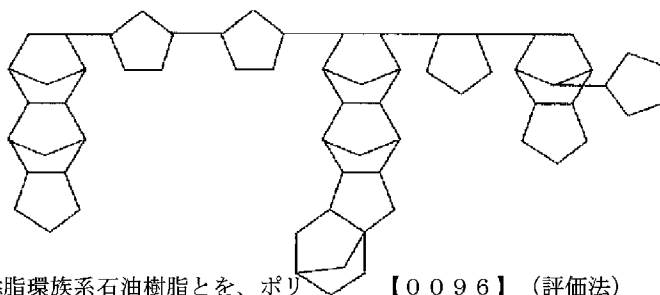
実施例1

結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)として、230℃のメルトフローレート(測定法: ASTM D1238)が7.2g/10min、密度(測定法: ASTM D1505)が0.91g/cm<sup>3</sup>、X線回折による

結晶化度が58%、 $4.6 \text{ kg/cm}^2$ 荷重の熱変形温度(測定法: ASTM D648)が $112^\circ\text{C}$ のポリプロピレンと、 $\text{C}_{50}$ 留分等の混合物をカチオン重合して製

造したものであって、式

【化31】



で表される樹脂を含む水添脂環族系石油樹脂とを、ポリプロピレン:水添脂環族系石油樹脂の重量比が8:2で押出機によりメルトブレンドした組成物を用いた。

【0093】環状オレフィン系樹脂(B)として、エチレンと8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン(前記式[1]において、 $n=0$ 、 $m=1$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ および $R^{16} \sim R^{18}$ が水素原子、 $R^{15}$ がエチル基である環状オレフィン、以下ETCD-3と略記する)とのランダム共重合体であって、極限粘度 $[\eta]$ が $0.67 \text{ dl/g}$ 、軟化温度(TMA)が $90^\circ\text{C}$ のものを使用した。

【0094】これらの原料を下記条件で結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)層/環状オレフィン系樹脂(B)層/結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)層の構成の二種三層押出シートを作成し、シート物性、成形性、結晶性ポリオレフィン樹脂組成物層と環状オレフィン系樹脂層との層間接着性を下記方法により評価した。結果を表1に示す。

【0095】(成形条件)

成形機:二種三層押出機

スクリュー:

結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)層;直径30mm、 $L/D=24$ 、緩圧縮フルフライトタイプ

環状オレフィン系樹脂(B)層;直径40mm、 $L/D=28$ 、緩圧縮フルフライトタイプ

シリンダー温度:

結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)層; $200^\circ\text{C}$

環状オレフィン系樹脂(B)層; $200^\circ\text{C}$

ダイス:Tダイ ブラックボックスタイプ

【0096】(評価法)

1. 各層の肉厚:成形したシートを厚み方向に切断し、断面を顕微鏡で観察し、測定した。
2. 光線透過率:ASTM D1003に準じて行った。
3. 透湿係数:ASTM F1249に準じて行った。 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%
4. 層間接着性:二種三層シートの端部をもみほぐし、剥離するものは層間接着性を不合格とした。
5. 連続真空圧空成形性:幅10mm、長さ150mmの短冊状に切断した二種三層シートを雰囲気温度 $80^\circ\text{C}$ に1分間保持した後、荷重 $1 \text{ kg/cm}^2$ で引張り、伸びが1%以下のものを合格とした。

【0097】実施例2

実施例1において使用した結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)のポリプロピレンとして、 $230^\circ\text{C}$ のメルトフローレートが $11.5 \text{ g/10min}$ 、密度が $0.91 \text{ g/cm}^3$ 、X線回折による結晶化度が59%、 $4.6 \text{ kg/cm}^2$ 荷重の熱変形温度が $110^\circ\text{C}$ のポリプロピレンを用いる以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0098】比較例1

実施例1において使用した結晶性ポリオレフィン樹脂組成物(A)の代わりに、水添脂環族系石油樹脂を配合せず、実施例1のポリプロピレンを単独で使用した以外は実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0099】

【表1】

表 1

評 価 項 目	実施例 1	実施例 2	比較例 1
各層の肉厚 (A/B/A、 $\mu\text{m}$ )	30/200/30	30/200/30	30/200/30
光線透過率 (%)	92	92	92
透湿係数 ( $\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}$ )	0.08	0.08	0.1
層間接着性	合格	合格	不合格
連続真空圧空成形性	合格	合格	合格

【0100】表1の結果から、実施例のシートでは光線透過率、透湿係数および連続真空圧空成形性を低下させることなく層間接着性が改善されたことがわかる。